

10 / 521177

14 JAN 2005

PCT/JP03/09098

17.07.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されてPCT  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    7 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 0 8 8 2 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 0 8 8 2 2 ]

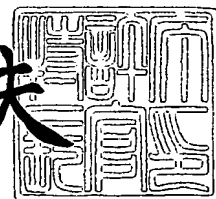
出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年    8 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 8 2 9 9

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 312150

【提出日】 平成14年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/1335  
G02B 5/30

【発明の名称】 偏光板およびその製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 伊藤 洋士

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074675

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳川 泰男

【電話番号】 03-3358-1798

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055435

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 偏光板およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 偏光膜と液晶性分子から形成された光学異方性層とを有する偏光板であって、光学異方性層が偏光膜の表面に直接または配向膜を介して設けられていることを特徴とする偏光板。

【請求項 2】 光学異方性層が、偏光膜側に設けられる第 1 光学異方性層と、その上に設けられる第 2 光学異方性層からなり、第 1 光学異方性層に含まれる液晶性分子の長軸の平均配向方向と、第 2 光学異方性層に含まれる液晶性分子の長軸の平均配向方向との角度が、 $10^\circ$  よりも大きい請求項 1 に記載の偏光板。

【請求項 3】 液晶性分子を含む塗布液を偏光膜の表面に塗布することにより光学異方性層を形成する工程からなる偏光膜と光学異方性層とを有する偏光板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、偏光膜と液晶性分子から形成された光学異方性層とを有する偏光板に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置は、偏光板と液晶セルから構成されている。

現在主流である TN モードの TFT 液晶表示装置においては、光学補償シートを偏光板と液晶セルの間に挿入し、表示品位の高い液晶表示装置を実現している。しかし、この方法によると液晶表示装置自体が厚くなる問題があった。

特開平 1-68940 号公報には、偏光膜の片面に位相差板、他方の面に保護フィルムを有する楕円偏光板を用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、正面コントラストを高くすることができるとの記載がある。ところが、この発明の位相差フィルム（光学補償シート）は、熱により歪み、位相差が発生しやすく、耐久性に問題のあることがわかった。発生した位相差により液晶表示装置に

額縁状の光漏れ（透過率の上昇）が生じ、液晶表示装置の表示品位は低下してしまう。

歪みによる位相差発生の問題に対し、特開平 7-191217 号公報および欧州特許 0911656A2 号明細書に記載の発明では、透明支持体上にディスコティック（円盤状）化合物からなる光学異方性層を塗設した光学補償シートを直接偏光板の保護フィルムとして用いることで液晶表示装置を厚くすることなく、耐久性に関する問題を解決した。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来の技術では、主に、15 インチ以下の小型あるいは中型の液晶表示装置を想定して、光学補償シートが開発されていた。しかし、最近では、17 インチ以上の大型の液晶表示装置も想定する必要がある。

大型の液晶表示装置の偏光板に、従来技術の光学補償シートを保護フィルムとして装着したところ、熱歪みによる光漏れの問題が発生していることが判明した。小型あるいは中型の液晶表示装置では、従来技術によって熱歪みによる光漏れの問題は、解消していた。従って、使用環境の変化による耐久性について、光学補償シートをさらに改良する必要があることが判明した。

#### 【0004】

本発明の目的は、光学補償機能を有する偏光板を用いて液晶セルを光学的に補償することである。

また本発明の目的は、大型の液晶表示装置においても、光漏れなどの問題を生じることなく、表示品位の高い画像を表示することである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、下記（1）～（25）の偏光板、下記（26）の液晶表示装置および下記（27）の偏光板の製造方法により達成された。

（1）偏光膜と液晶性分子から形成された光学異方性層とを有する偏光板であって、光学異方性層が偏光膜の表面に直接または配向膜を介して設けられていることを特徴とする偏光板。

## 【0006】

(2) 光学異方性層に含まれる液晶性分子が棒状液晶性分子であり、棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $5^{\circ}$ よりも大きい(1)に記載の偏光板。

(3) 棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の透過軸方向との角度が $5^{\circ}$ 未満である(2)に記載の偏光板。

(4) 光学異方性層に含まれる液晶性分子が円盤状液晶性分子であり、円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $5^{\circ}$ 未満である(1)に記載の偏光板。

## 【0007】

(5) 偏光膜が $20\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する(1)に記載の偏光板。

(6) さらに、光拡散層が設けられている(1)に記載の偏光板。

(7) さらに、反射防止層が設けられている(1)に記載の偏光板。

(8) さらに、 $70\mu\text{m}$ 以下の厚さを有する透明支持体が設けられており、反射防止層が透明支持体上に形成されている(7)に記載の偏光板。

## 【0008】

(9) 光学異方性層が、偏光膜側に設けられる第1光学異方性層と、その上に設けられる第2光学異方性層からなり、第1光学異方性層に含まれる液晶性分子の長軸の平均配向方向と、第2光学異方性層に含まれる液晶性分子の長軸の平均配向方向との角度が、 $10^{\circ}$ よりも大きい(1)に記載の偏光板。

(10) 第1光学異方性層に含まれる液晶性分子が棒状液晶性分子であり、棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $5^{\circ}$ 未満である(9)に記載の偏光板。

(11) 棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の透過軸方向との角度が $5^{\circ}$ 未満である(10)に記載の偏光板。

## 【0009】

(12) 第2光学異方性層に含まれる液晶性分子が棒状液晶性分子であり、第2光学異方性層に含まれる棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $15^{\circ}$ よりも大きく、第2光学異方性層に含まれる棒状液晶性分子の長軸

と、偏光膜の面との角度が、棒状液晶性分子と偏光膜との距離に伴って変化している(10)に記載の偏光板。

(13) 第2光学異方性層に含まれる液晶性分子が円盤状液晶性分子であり、第2光学異方性層に含まれる円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $15^\circ$ よりも大きく、第2光学異方性層に含まれる円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)と、偏光膜の面との角度が、円盤状液晶性分子と偏光膜との距離に伴って変化している(10)に記載の偏光板。

(14) 第2光学異方性層に含まれる液晶性分子が棒状液晶性分子であり、第2光学異方性層に含まれる棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $5^\circ$ 未満であり、第2光学異方性層に含まれる棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の透過軸方向との角度が $5^\circ$ 未満である(11)に記載の偏光板。

(15) 第2光学異方性層に含まれる液晶性分子が円盤状液晶性分子であり、第2光学異方性層に含まれる円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $85^\circ$ よりも大きい(10)に記載の偏光板。

#### 【0010】

(16) 第1光学異方性層に含まれる液晶性分子が円盤状液晶性分子であり、円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $5^\circ$ よりも大きい(9)に記載の偏光板。

(17) 第2光学異方性層に含まれる液晶性分子が棒状液晶性分子であり、第2光学異方性層に含まれる棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $15^\circ$ よりも大きく、第2光学異方性層に含まれる棒状液晶性分子の長軸と、偏光膜の面との角度が、棒状液晶性分子と偏光膜との距離に伴って変化している(16)に記載の偏光板。

(18) 第2光学異方性層に含まれる液晶性分子が円盤状液晶性分子であり、第2光学異方性層に含まれる円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $15^\circ$ より大きく、第2光学異方性層に含まれる円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)と、偏光膜の面との角度が、円盤状液晶性分子と偏光膜との距離に伴って変化している(16)に記載の偏光板。

(19) 第2光学異方性層に含まれる液晶性分子が棒状液晶性分子であり、第2光学異方性層に含まれる棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $5^{\circ}$ 未満である(16)に記載の偏光板。

(20) 棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の透過軸方向との角度が $5^{\circ}$ 未満である(19)に記載の偏光板。

#### 【0011】

(21) 第1光学異方性層が第2光学異方性層の配向膜として機能する(9)に記載の偏光板。

(22) 偏光膜が $20\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する(1)に記載の偏光板。

(23) さらに、光拡散層が設けられている(1)に記載の偏光板。

(24) さらに、反射防止層が設けられている(1)に記載の偏光板。

(25) さらに、 $70\mu\text{m}$ 以下の厚さを有する透明支持体が設けられており、反射防止層が透明支持体上に形成されている(7)に記載の偏光板。

#### 【0012】

(26) 液晶セルおよび偏光板を有する液晶表示装置であって、偏光板が(1)乃至(25)のいずれか一つに記載の偏光板であることを特徴とする液晶表示装置。

(27) 液晶性分子を含む塗布液を偏光膜の表面に塗布することにより光学異方性層を形成する工程からなる偏光膜と光学異方性層とを有する偏光板の製造方法。

なお、棒状液晶性分子の長軸は、棒状分子の最大屈折率の方向に相当する。また、円盤状液晶性分子の長軸は、円盤状分子の最大屈折率面(円盤面)に相当する。

#### 【0013】

##### 【発明の効果】

本発明者は、偏光膜と液晶性分子から形成された光学異方性層(好ましくは、液晶性分子の長軸方向が異なる二層以上の光学異方性層)とから構成される偏光板を用いて、液晶セルを光学的に補償すると共に、液晶表示装置における額縁状の透過率の上昇を抑制することに成功した。

液晶セルを光学的に補償するために、液晶性分子から形成された光学異方性層を用いる。一般には、光学異方性層をポリマーフィルム上（偏光板に用いる場合には、保護フィルムであるセルロースアセテートフィルム上）に塗設し、光学異方性層とポリマーフィルム（透明支持体）とを有する光学補償シートとして用いられる。

光学補償シートを液晶表示装置に組み込む場合、光学補償シートを粘着剤で液晶セルに固定することが普通である。従って、光学補償シートに用いられるポリマーフィルムが、膨張あるいは収縮すると、発生した歪みが、光学補償シート全体として抑制され、ポリマーフィルムの光学特性が変化する。

#### 【0014】

従来から、液晶表示装置の使用環境における湿熱条件の変化により、ポリマーフィルムに膨張あるいは収縮を生じ、光学補償シートの光学特性の変化を引き起こすと考えられている。また、液晶表示装置内の熱源（例、バックライト）によって、光学補償シート面内に温度分布が生じ、その熱歪みによっても、光学特性の変化が起きることが指摘されている。

特にセルロースエステルのような水酸基を有するポリマーでは、環境条件の変化による影響が大きいことが判明している。

#### 【0015】

従って、光漏れを無くするためには、ポリマーフィルムに全く歪みを生じさせないか、もしくは究極的にはポリマーフィルム自体を使用しないことが良い。

一般に偏光板は、1対の保護フィルムとポリビニルアルコールを主成分とする偏光膜とからなる。本発明者の研究の結果、液晶表示装置の使用環境における湿熱条件の変化により、最も寸度変化を起こすのは、偏光膜に用いられているポリビニルアルコールであることが判明した。

偏光板は液晶セルに粘着剤を介して張り合わせるため、環境による寸度変化は、歪み応力として保護フィルム（すなわち光学補償シート）へ伝わる。この応力より、保護フィルム（光学補償シート）が光学特性の変動を引き起こすのである。

従って、偏光膜の寸度変化にともなう応力（歪み×断面積×弾性率）を小さく



する、具体的には、厚みを薄くするか、環境による寸度変化（歪み）を小さくすれば良いことがわかった。

#### 【0016】

本発明者は、偏光膜の表面に直接または配向膜を介して、液晶性分子から光学異方性層を形成することに成功した。具体的には、液晶性分子を含む塗布液を偏光膜の表面に塗布することにより光学異方性層を形成する。その結果、偏光膜と光学異方性層との間にポリマーフィルムを使用することなく、薄い偏光板が実現できた。本発明に従う偏光板は、偏光膜の寸度変化にともなう応力（歪み×断面積×弾性率）が小さい。本発明に従う偏光板を大型の液晶表示装置に取り付けると、光漏れなどの問題を生じることなく、表示品位の高い画像を表示する。

なお、従来の偏光板においてポリマーフィルムが有していた光学異方性については、液晶性分子から形成される光学異方性層を複数設け、一つの層（好ましくは偏光膜側の層）にポリマーフィルムと同様の光学異方性を付与することで代償することができる。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

##### [光学異方性層]

光学異方性層は、液晶表示装置の黒表示における液晶セル中の液晶化合物を補償するように設計することが好ましい。黒表示における液晶セル中の液晶化合物の配向状態は、液晶表示装置のモードにより異なる。この液晶セル中の液晶化合物の配向状態に関しては、IDW' 00、FMC7-2、P411~414に記載されている。

各液晶モードにおける光学異方性層の好ましい形態について、以下で説明する。

#### 【0018】

##### (TNモード液晶表示装置)

TNモードの液晶セルは、カラーTF-T液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

TNモードの黒表示における液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある

## 【0019】

セル中央部分の棒状液晶性分子に対しては、ホメオトロピック配向（円盤面が寝ている水平配向）の円盤状液晶性分子で補償し、セルの基板近傍の棒状液晶性分子に対しては、ハイブリット配向（長軸の傾きが偏光膜との距離に伴って変化している配向）の円盤状液晶性分子で補償することができる。

また、セル中央部分の棒状液晶性分子に対しては、ホモジニアス配向（長軸が寝ている水平配向）の棒状液晶性分子で補償し、セルの基板近傍の棒状液晶性分子に対しては、ハイブリット配向の円盤状液晶性分子で補償することもできる。

## 【0020】

ホメオトロピック配向の液晶性分子は、液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $95^\circ$ よりも大きい状態で配向している。

ホモジニアス配向の液晶性分子は、液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $5^\circ$ 未満の状態で配向している。

ハイブリット配向の液晶性分子は、液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が $15^\circ$ よりも大きいことが好ましく、 $15^\circ \sim 85^\circ$ であることがさらに好ましい。

## 【0021】

円盤状液晶性分子がホメオトロピック配向している光学異方性層、もしくは、棒状液晶性分子がホモジニアス配向している光学異方性層は、 $R_{th}$ レターデーション値が $40\text{ nm}$ 乃至 $200\text{ nm}$ であり、 $R_e$ レターデーション値が $0$ 乃至 $70\text{ nm}$ であることが好ましい。 $R_{th}$ レターデーション値 ( $R_{th}$ ) は、下記式 (I) で定義される値であり、 $R_e$ レターデーション値 ( $R_e$ ) は、下記式 (II) で定義される値である。

$$(I) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

$$(II) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

[式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである]。

ホメオトロピック配向（水平配向）している円盤状液晶性分子層およびホモジニアス配向（水平配向）している棒状液晶性分子層に関しては、特開平12-304931号および同12-304932号の各公報に記載されている。ハイブリット配向している円盤状液晶性分子層に関しては、特開平8-50206号公報に記載がある。

#### 【0022】

（OCBモード液晶表示装置）

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルである。ベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置は、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。

OCBモードの液晶セルもTNモード同様、黒表示においては、液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある。

#### 【0023】

黒表示にTNモードと液晶の配向は同じ状態であるため、好ましい態様もTNモード対応を同じである。ただし、TNモードに比べ、OCBモードの方がセル中央部で液晶化合物が立ち上がった範囲が大きいために、円盤状液晶性分子がホメオトロピック配向している光学異方性層、もしくは、棒状液晶性分子がホモジニアス配向している光学異方性層について、若干のレターデーション値の調整が必要である。具体的には、円盤状液晶性分子がホメオトロピック配向している光学異方性層、もしくは、棒状液晶性分子がホモジニアス配向している光学異方性層は、Rthレターデーション値が150nm乃至500nmであり、Reレターデーション値が20乃至70nmであることが好ましい。

#### 【0024】

（VAモード液晶表示装置）

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。

VAモードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97、Digest of tech. Papers(予稿集)28(1997)845記載)、(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59(1998)記載)および(4) SURVIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。

#### 【0025】

VAモードの液晶表示装置の黒表示において、液晶セル中の棒状液晶性分子は、そのほとんどが、立ち上がった状態であるため、円盤状液晶性分子がホメオトロピック配向している光学異方性層、もしくは、棒状液晶性分子がホモジニアス配向している光学異方性層で液晶化合物を補償し、別に、棒状液晶性分子がホモジニアス配向し、棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜の透過軸方向との角度が $5^{\circ}$ 未満である光学異方性層で偏光板の視角依存性を補償することが好ましい。

円盤状液晶性分子がホメオトロピック配向している光学異方性層、もしくは、棒状液晶性分子がホモジニアス配向している光学異方性層は、Rthレターデーション値が150nm乃至500nmであり、Reレターデーション値が20乃至70nmであることが好ましい。

#### 【0026】

(その他液晶表示装置)

ECBモードおよびSTNモードの液晶表示装置に対しては、上記と同様の考え方で光学的に補償することができる。

#### 【0027】

[光学異方性層の形成]

光学異方性層（複数の光学異方性層を設ける場合、最も偏光膜側の第1光学異方性層）は、偏光膜上に直接液晶性分子から形成するか、もしくは配向膜を介して液晶性分子から形成する。配向膜は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の膜厚を有することが好ましい。

光学異方性層に用いる液晶性分子には、棒状液晶性分子および円盤状液晶性分子が含まれる。棒状液晶性分子および円盤状液晶性分子は、高分子液晶でも低分子液晶でもよく、さらに、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含まれる。

光学異方性層は、液晶性分子および必要に応じて重合性開始剤や任意の成分を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成できる。

#### 【0028】

塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N, N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

塗布液の塗布は、公知の方法（例、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

光学異方性層の厚さは、 $0.1$ 乃至 $20\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5$ 乃至 $15\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $1$ 乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

#### 【0029】

##### [棒状液晶性分子]

棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フ

フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

なお、棒状液晶性分子には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性分子を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性分子として用いることができる。言い換えると、棒状液晶性分子は、(液晶)ポリマーと結合していてもよい。

棒状液晶性分子については、季刊化学総説第22巻液晶の化学(1994)日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。

棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001乃至0.7の範囲にあることが好ましい。

棒状液晶性分子は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基は、不飽和重合性基またはエポキシ基が好ましく、不飽和重合性基がさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基が最も好ましい。

#### 【0030】

##### [円盤状液晶性分子]

円盤状(ディスコティック)液晶性分子には、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁(1985年)、Physics Lett, A, 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁(1985年)、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルが含まれる。

円盤状液晶性分子としては、分子中心の母核に対して、直鎖のアルキル基、アルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基が母核の側鎖として放射線状に置換した構造である液晶性を示す化合物も含まれる。分子または分子の集合体が、回転対称

性を有し、一定の配向を付与できる化合物であることが好ましい。円盤状液晶性分子から形成する光学異方性層は、最終的に光学異方性層に含まれる化合物が円盤状液晶性分子である必要はなく、例えば、低分子の円盤状液晶性分子が熱や光で反応する基を有しており、結果的に熱、光で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失った化合物も含まれる。円盤状液晶性分子の好ましい例は、特開平 8-50206 号公報に記載されている。また、円盤状液晶性分子の重合については、特開平 8-27284 公報に記載がある。

#### 【0031】

円盤状液晶性分子を重合により固定するためには、円盤状液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有する円盤状液晶性分子は、下記式 (III) で表わされる化合物であることが好ましい。

#### 【0032】

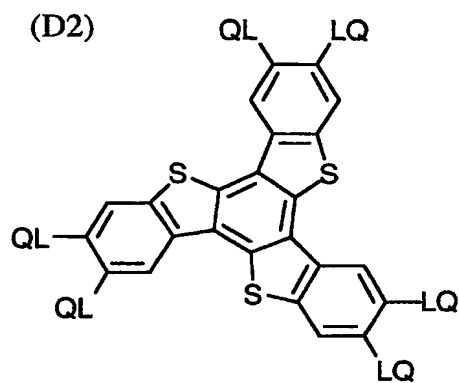
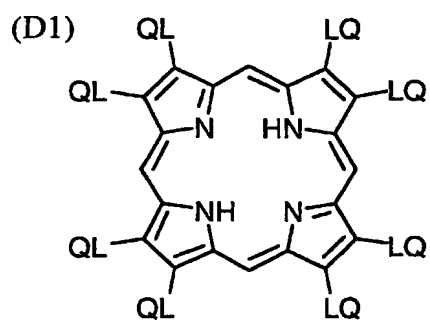
(III)  $D(-LQ)_n$

式中、D は円盤状コアであり；L は二価の連結基であり、Q は重合性基であり、そして、n は 4 乃至 12 の整数である。

円盤状コア (D) の例を以下に示す。以下の各例において、LQ (または QL) は、二価の連結基 (L) と重合性基 (Q) との組み合わせを意味する。

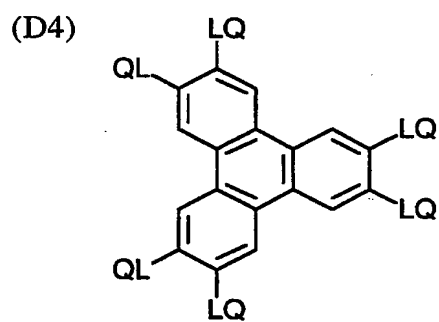
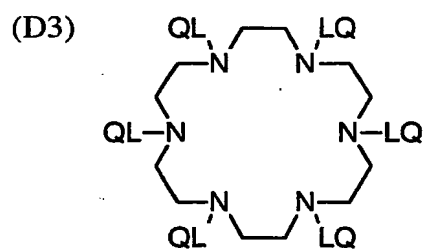
#### 【0033】

【化 1】



【0034】

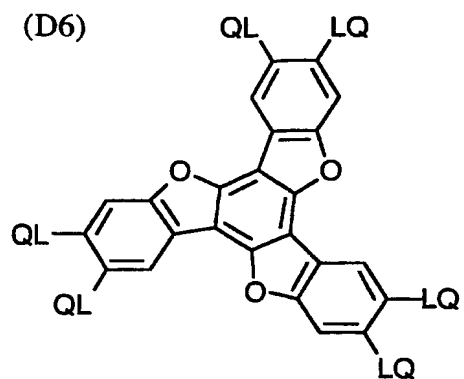
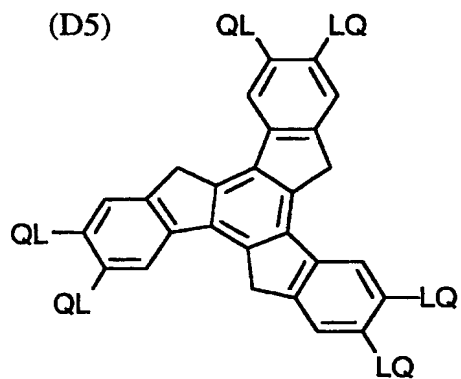
【化 2】



【0035】

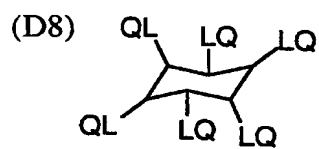
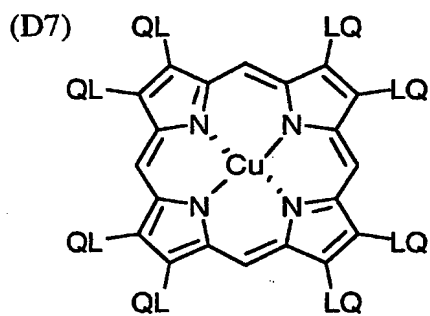


【化3】



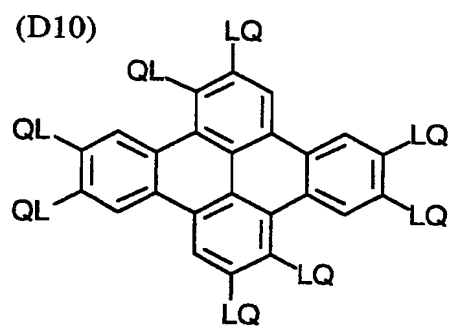
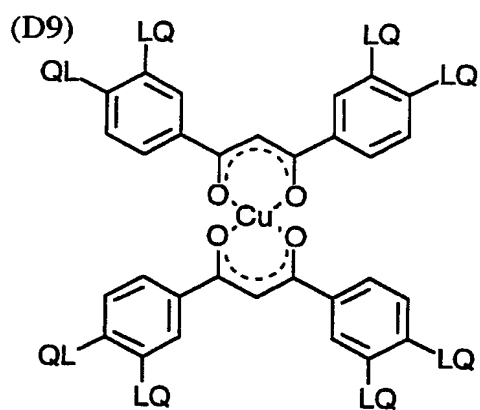
【0036】

【化4】



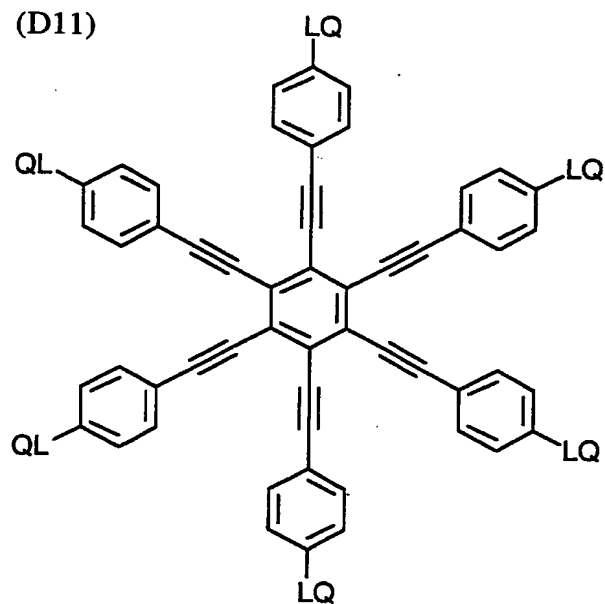
【0037】

【化 5】



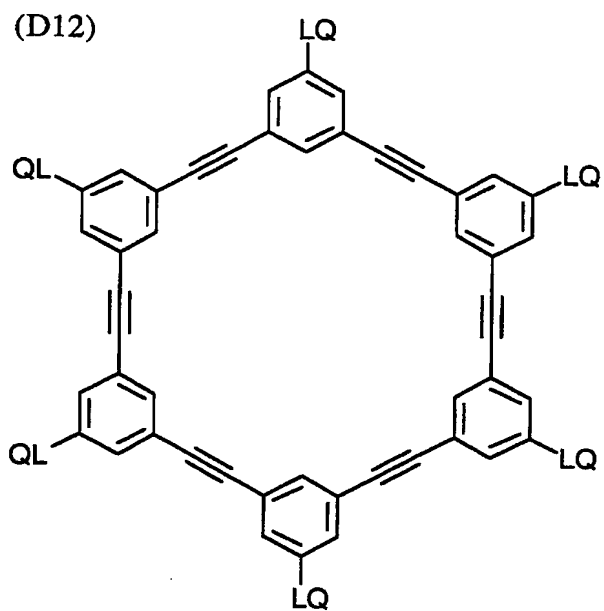
【0038】

【化 6】



【0039】

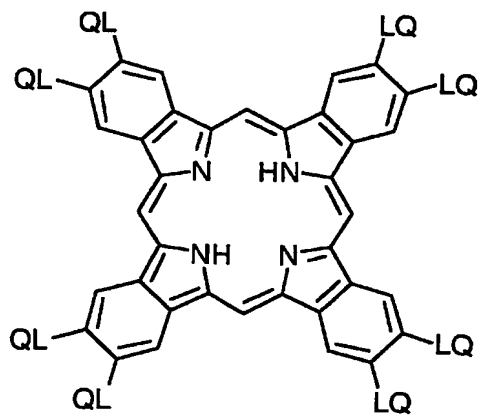
【化 7】



【0040】

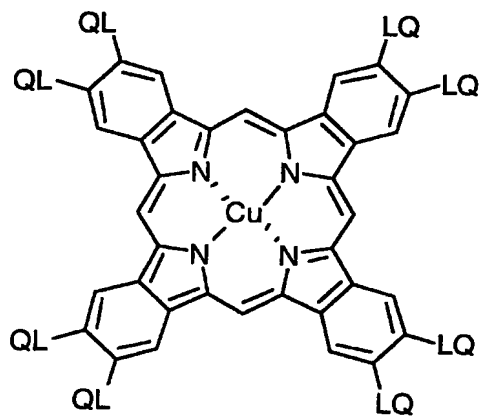
【化 8】

(D13)

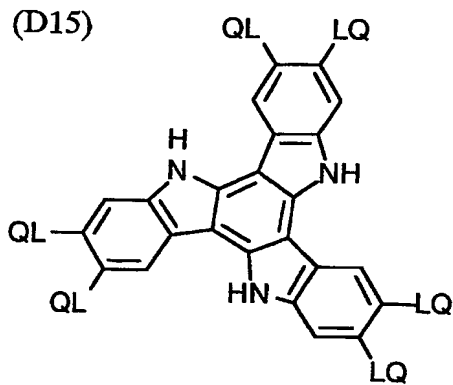


【0041】

(D14)



## 【化9】



## 【0042】

式 (III)において、二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アリーレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ および $-S-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることがさらに好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アリーレン基、 $-CO-$ および $-O-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好まし。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。

## 【0043】

二価の連結基 (L) の例を以下に示す。左側が円盤状コア (D) に結合し、右側が重合性基 (Q) に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基、ARはアリーレン基を意味する。なお、アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基 (例、アルキル基) を有していてもよい。

L1:  $-AL-CO-O-AL-$

L2:  $-AL-CO-O-AL-O-$

L3: -AL-CO-O-AL-O-AL-

L4: -AL-CO-O-AL-O-CO-

L5: -CO-AR-O-AL-

L6: -CO-AR-O-AL-O-

L7: -CO-AR-O-AL-O-CO-

L8: -CO-NH-AL-

L9: -NH-AL-O-

L10: -NH-AL-O-CO-

【0044】

L11: -O-AL-

L12: -O-AL-O-

L13: -O-AL-O-CO-

L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-

L15: -O-AL-S-AL-

L16: -O-CO-AR-O-AL-CO-

L17: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-

L18: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-

L19: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-

L20: -S-AL-

L21: -S-AL-O-

L22: -S-AL-O-CO-

L23: -S-AL-S-AL-

L24: -S-AR-AL-

【0045】

式(III)の重合性基(Q)は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基(Q)は、不飽和重合性基またはエポキシ基であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基であることが最も好ましい。

式(III)において、nは4乃至12の整数である。具体的な数字は、円盤状コ

ア (D) の種類に応じて決定される。なお、複数の L と Q の組み合わせは、異なっているもよいが、同一であることが好ましい。

#### 【0046】

ハイブリッド配向では、円盤状液晶性分子の長軸（円盤面）と偏光膜の面との角度が、光学異方性層の深さ方向でかつ偏光膜の面からの距離の増加と共に増加または減少している。角度は、距離の増加と共に減少することが好ましい。さらに、角度の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、あるいは、増加及び減少を含む間欠的变化が可能である。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。角度は、角度が変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していればよい。さらに、角度は連続的に変化することが好ましい。

#### 【0047】

偏光膜側の円盤状液晶性分子の長軸の平均方向は、一般に円盤状液晶性分子あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側（空気側）の円盤状液晶性分子の長軸（円盤面）方向は、一般に円盤状液晶性分子あるいは円盤状液晶性分子と共に使用する添加剤の種類を選択することにより調整することができる。円盤状液晶性分子と共に使用する添加剤の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマーなどを挙げることができる。長軸の配向方向の変化の程度も、上記と同様に、液晶性分子と添加剤との選択により調整できる。

#### 【0048】

円盤状液晶性分子と共に使用する可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマーは、円盤状液晶性分子と相溶性を有し、円盤状液晶性分子の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しないことが好ましい。重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。上記化合物の添加量は、円盤状液晶性分子に対して一般に 1～50 質量%の範囲にあり、5～30 質量%の範囲にあることが好ましい。なお、重合性の反応性官能基数が 4 以上のモノマーを混合して用いると、配向膜と光学異方性層間の密着性を高めることができる。

## 【0049】

円盤状液晶性分子とともに使用するポリマーは、円盤状液晶性分子と相溶性を有し、円盤状液晶性分子に傾斜角の変化を与えられることが好ましい。

ポリマーの例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。円盤状液晶性分子の配向を阻害しないように、上記ポリマーの添加量は、円盤状液晶性分子に対して0.1～10質量%の範囲にあることが好ましく、0.1～8質量%の範囲にあることがより好ましく、0.1～5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

円盤状液晶性分子のディスコティックネマティック液晶相－固相転移温度は、70～300℃が好ましく、70～170℃がさらに好ましい。

## 【0050】

## [液晶性分子の配向状態の固定]

配向させた液晶性分子を、配向状態を維持して固定することができる。固定化は、重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。

光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20質量%の範囲にあることが好ましく、0.5乃至5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。

照射エネルギーは、 $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  乃至  $50 \text{ J} / \text{cm}^2$  の範囲にあることが好ましく、 $20$  乃至  $5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の範囲にあることがより好ましく、 $100$  乃至  $800 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の範囲にあることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。

保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

#### 【0051】

##### [偏光膜]

偏光膜は、Optiva Inc. に代表される塗布型偏光膜、もしくはバインダーと、ヨウ素または二色性色素からなる偏光膜が好ましい。

偏光膜におけるヨウ素および二色性色素は、バインダー中で配向することで偏向性能を発現する。ヨウ素および二色性色素は、バインダー分子に沿って配向するか、もしくは二色性色素が液晶のような自己組織化により一方向に配向することが好ましい。

現在、市販の偏光子は、延伸したポリマーを、浴槽中のヨウ素もしくは二色性色素の溶液に浸漬し、バインダー中にヨウ素、もしくは二色性色素をバインダー中に浸透させることで作製されるのが一般的である。

市販の偏光膜は、ポリマー表面から  $4 \mu\text{m}$  程度（両側合わせて  $8 \mu\text{m}$  程度）にヨウ素もしくは二色性色素が分布しており、十分な偏光性能を得るためには、少なくとも  $10 \mu\text{m}$  の厚みが必要である。浸透度は、ヨウ素もしくは二色性色素の溶液濃度、同浴槽の温度、同浸漬時間により制御することができる。

上記のように、バインダー厚みの下限は、 $10 \mu\text{m}$  であることが好ましい。厚みの上限は、液晶表示装置の光漏れの観点からは、薄ければ薄い程よい。現在市販の偏光板（約  $30 \mu\text{m}$ ）以下であることが好ましく、 $25 \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $20 \mu\text{m}$  以下がさらに好ましい。 $20 \mu\text{m}$  以下であると、光漏れ現象は、17 インチの液晶表示装置で観察されなくなる。

#### 【0052】

偏光膜のバインダーは架橋していてもよい。

架橋しているバインダーは、それ自体架橋可能なポリマーを用いることができ



る。官能基を有するポリマーあるいはポリマーに官能基を導入して得られるバインダーを、光、熱あるいはpH変化により、バインダー間で反応させて偏光膜を形成することができる。

また、架橋剤によりポリマーに架橋構造を導入してもよい。反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてバインダー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、バインダー間を架橋することにより形成することができる。

架橋は一般に、ポリマーまたはポリマーと架橋剤の混合物を含む塗布液を、透明支持体上に塗布したのち、加熱を行なうことにより実施される。最終商品の段階で耐久性が確保できれば良いため、架橋させる処理は、最終の偏光板を得るまでのいずれの段階で行なっても良い。

#### 【0053】

偏光膜のバインダーは、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。ポリマーの例には、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリビニルトルエン、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、塩素化ポリオレフィン(例、ポリ塩化ビニル)、ポリエステル、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリカーボネートおよびそれらのコポリマー(例、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、スチレン/ビニルトルエン共重合体、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体)が含まれる。シランカップリング剤をポリマーとして用いてもよい。水溶性ポリマー(例、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール)が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。

#### 【0054】

ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールのケン化度は、70乃

至100%が好ましく、80乃至100%がさらに好ましく、95乃至100%が最も好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、100乃至5000が好ましい。

変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールに対して、共重合変性、連鎖移動変性あるいはブロック重合変性により変性基を導入して得られる。共重合変性では、変性基として、 $\text{COONa}$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}$ 、 $\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ を導入することができる。連鎖移動変性では、変性基として、 $\text{COONa}$ 、 $\text{SH}$ 、 $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ を導入することができる。変性ポリビニルアルコールの重合度は、100乃至3000が好ましい。変性ポリビニルアルコールについては、特開平8-338913号、同9-152509号および同9-316127号の各公報に記載がある。

ケン化度が85乃至95%の未変性ポリビニルアルコールおよびアルキルチオ変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。

ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールは、二種以上を併用してもよい。

#### 【0055】

バインダーの架橋剤は、多く添加すると、偏光膜の耐湿熱性を向上させることができる。ただし、バインダーに対して架橋剤を50質量%以上添加すると、ヨウ素、もしくは二色性色素の配向性が低下する。架橋剤の添加量は、バインダーに対して、0.1乃至20質量%が好ましく、0.5乃至15質量%がさらに好ましい。

配向膜は、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいる。ただし、残存する架橋剤の量は、配向膜中に1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。バインダー層中に1.0質量%を超える量で架橋剤が含まれていると、耐久性に問題が生じる場合がある。すなわち、架橋剤の残留量が多い偏光膜を液晶表示装置に組み込み、長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、偏光度の低下が生じることがある。

架橋剤については、米国再発行特許23297号明細書に記載がある。また、

ホウ素化合物（例、ホウ酸、硼砂）も、架橋剤として用いることができる。

#### 【0056】

二色性色素としては、アゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素あるいはアントラキノン系色素が用いられる。二色性色素は、水溶性であることが好ましい。二色性色素は、親水性置換基（例、スルホ、アミノ、ヒドロキシル）を有することが好ましい。

二色性色素の例には、C. I. ダイレクト・イエロー12、C. I. ダイレクト・オレンジ39、C. I. ダイレクト・オレンジ72、C. I. ダイレクト・レッド39、C. I. ダイレクト・レッド79、C. I. ダイレクト・レッド81、C. I. ダイレクト・レッド83、C. I. ダイレクト・レッド89、C. I. ダイレクト・バイオレット48、C. I. ダイレクト・ブルー67、C. I. ダイレクト・ブルー90、C. I. ダイレクト・グリーン59、C. I. アシッド・レッド37が含まれる。二色性色素については、特開平1-161202号、同1-172906号、同1-172907号、同1-183602号、同1-248105号、同1-265205号、同7-261024号の各公報に記載がある。二色性色素は、遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩として用いられる。二種類以上の二色性色素を配合することにより、各種の色相を有する偏光膜を製造することができる。偏光軸を直交させた時に黒色を呈する化合物（色素）を用いた偏光膜、あるいは黒色を呈するように各種の二色性分子を配合した偏光膜または偏光板が、単板透過率および偏光率とも優れており好ましい。

#### 【0057】

液晶表示装置のコントラスト比を高めるためには、偏光板の透過率は高い方が好ましく、偏光度も高い方が好ましい。偏光板の透過率は、波長550nmの光において、30乃至50%の範囲にあることが好ましく、35乃至50%の範囲にあることがさらに好ましく、40乃至50%の範囲にあることが最も好ましい。偏光度は、波長550nmの光において、90乃至100%の範囲にあることが好ましく、95乃至100%の範囲にあることがさらに好ましく、99乃至1

00%の範囲にあることが最も好ましい。

#### 【0058】

偏光膜と光学異方性層、あるいは、偏光膜と配向膜を接着剤を介して配置することも可能性である。接着剤は、ポリビニルアルコール系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基による変性ポリビニルアルコールを含む）やホウ素化合物水溶液を用いることができる。ポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。接着剤層の厚みは、乾燥後に0.01乃至10 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、0.05乃至5 $\mu$ mの範囲にあることが特に好ましい。

#### 【0059】

##### [偏光板の製造]

偏光膜は、歩留まりの観点から、バインダーを偏光膜の長手方向（MD方向）に対して、10乃至80度傾斜して延伸するか（延伸法）、もしくはラビングした（ラビング法）後に、ヨウ素、二色性染料で染色することが好ましい。傾斜角度は、LCDを構成する液晶セルの両側に貼り合わされる2枚の偏光板の透過軸と液晶セルの縦または横方向のなす角度にあわせるように延伸することが好ましい。

通常の傾斜角度は45°である。しかし、最近では、透過型、反射型および半透過型LCDにおいて必ずしも45°でない装置が開発されており、延伸方向はLCDの設計にあわせて任意に調整できることが好ましい。

#### 【0060】

延伸法の場合、延伸倍率は2.5乃至30.0倍が好ましく、3.0乃至10.0倍がさらに好ましい。延伸は、空気中でのドライ延伸で実施できる。また、水に浸漬した状態でのウェット延伸を実施してもよい。ドライ延伸の延伸倍率は、2.5乃至5.0倍が好ましく、ウェット延伸の延伸倍率は、3.0乃至10.0倍が好ましい。延伸工程は、斜め延伸を含め数回に分けて行ってもよい。数回に分けることによって、高倍率延伸でもより均一に延伸することができる。斜め延伸前に、横あるいは縦に若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度）を行ってもよい。

延伸は、二軸延伸におけるテンター延伸を左右異なる工程で行うことによって実施できる。上記二軸延伸は、通常のフィルム製膜において行われている延伸方法と同様である。二軸延伸では、左右異なる速度によって延伸されるため、延伸前のバインダーフィルムの厚みが左右で異なるようにする必要がある。流延製膜では、ダイにテーパーを付けることにより、バインダー溶液の流量に左右の差をつけることができる。

以上のように、偏光膜のMD方向に対して10乃至80度斜め延伸されたバインダーフィルムが製造される。

#### 【0061】

ラビング法では、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されているラビング処理方法を応用することができる。すなわち、膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維を用いて一定方向に擦ることにより配向を得る。一般には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布を用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。ロール自身の真円度、円筒度、振れ（偏芯）がいずれも $30\mu\text{m}$ 以下であるラビングロールを用いて実施することが好ましい。ラビングロールへのフィルムのラップ角度は、 $0.1$ 乃至 $90^\circ$ が好ましい。ただし、特開平8-160430号公報に記載されているように、 $360^\circ$ 以上巻き付けることで、安定なラビング処理を得ることもできる。

長尺フィルムをラビング処理する場合は、フィルムを搬送装置により一定張力の状態で $1\sim 100\text{m}/\text{min}$ の速度で搬送することが好ましい。ラビングロールは、任意のラビング角度設定のためフィルム進行方向に対し水平方向に回転自在とされることが好ましい。 $0\sim 60^\circ$ の範囲で適切なラビング角度を選択することが好ましい。液晶表示装置に使用する場合は、 $40$ 乃至 $50^\circ$ が好ましい。 $45^\circ$ が特に好ましい。

偏光膜の光学異方性層とは反対側の表面には、ポリマーフィルムを配置する（光学異方性層／偏光膜／ポリマーフィルムの配置とする）ことが好ましい。

#### 【0062】

[ポリマーフィルム]

ポリマーフィルムは、光透過率が80%以上であることが好ましい。フィルムを構成するポリマーの例には、セルロースエステル（例、セルロースアセテート、セルロースジアセテート）、ノルボルネン系ポリマーおよびポリメチルメタクリレートが含まれる。市販のポリマー（ノルボルネン系ポリマーでは、アートン、ゼオネックス）を用いてもよい。

セルロースエステルが好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）または4（セルロースブチレート）であることが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。

なお、従来知られているポリカーボネートやポリスルホンのような複屈折の発現しやすいポリマーであっても、WO00/26705号明細書に記載のように、分子を修飾することで複屈折の発現性を低下させれば、ポリマーフィルムに用いることもできる。

ポリマーフィルムとしては、酢化度が55.0乃至62.5%であるセルロースアセテートを使用することが好ましい。酢化度は、57.0乃至62.0%であることがさらに好ましい。

### 【0063】

酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

セルロースアセテートの粘度平均重合度（DP）は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、セルロースアセテートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる $M_w/M_n$ （ $M_w$ は質量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量）の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な $M_w/M_n$ の値としては、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.0乃至1.65であることがさらに好ましく、1.0乃至1.6であることが最も好ましい。

## 【0064】

セルロースアセテートでは、セルロースの2位、3位、6位のヒドロキシルが均等に置換されるのではなく、6位の置換度が小さくなる傾向がある。本発明に用いるポリマーフィルムでは、セルロースの6位置換度が、2位、3位に比べて同程度または多い方が好ましい。

2位、3位、6位の置換度の合計に対する、6位の置換度の割合は、30乃至40%であることが好ましく、31乃至40%であることがさらに好ましく、32乃至40%であることが最も好ましい。6位の置換度は、0.88以上であることが好ましい。

各位置の置換度は、NMRによって測定することができる。

6位置換度が高いセルロースアセテートは、特開平11-5851号公報の段落番号0043~0044に記載の合成例1、段落番号0048~0049に記載の合成例2、そして段落番号0051~0052に記載の合成例3の方法を参照して合成することができる。

## 【0065】

ポリマーフィルムは、偏光膜の寸度変化を減少させる機能を有することが好ましい。その機能を実現するための物性値として、厚みと弾性率（体積弾性率が相当する）の積である応力を調整することが好ましい。ポリマーフィルムの厚みを厚くすることで、偏光膜の寸度変化を減少させることも可能であるが、近年のLCDがより薄型になる傾向を考えると、厚みは一定のまま、弾性率を上げることが好ましい。

弾性率は、微小表面硬度計（フィッシャースコープH100VP-HCU、フィッシャー・インスツルメンツ社製）を用いて求めた弾性率の値である。具体的には、ダイヤモンド製の四角錐圧子（先端対面角度； $136^{\circ}$ ）を使用し、試験荷重下での押し込み深さを測定し、試験荷重をその試験荷重で生じた圧子の幾何学的形状から計算される圧痕の表面積で割ったユニバーサル硬度から求められる値である。押し込み深さは、 $1\mu\text{m}$ である。表面弾性率は、バルクの弾性率と 관련된値であり、表面弾性率の値をバルクの弾性率としてそのまま用いる。

## 【0066】

ポリマーフィルムの弾性率を 4 GPa 以上とするために、金属酸化物微粒子を用いることが好ましい。

金属酸化物微粒子は、モース硬度が 7 以上の金属酸化物粒子が好ましい。金属酸化物の例には、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムが含まれる。金属酸化物は、ポリマーフィルムのポリマーとの屈折率差が小さいことが好ましい。セルロースアセテートとの屈折率差が小さい金属酸化物は、二酸化ケイ素（シリカ）および酸化アルミニウム（アルミナ）である。

金属酸化物微粒子の平均粒子径は、1 乃至 400 nm が好ましく、5 乃至 200 nm がさらに好ましく、10 乃至 100 nm が最も好ましい。平均粒径が 1 nm 以下では、分散が難しく凝集粒子ができやすく、透明性が低下する。400 nm 以上では、ヘイズが大きくなり、同様に明性を落としてしまい好ましくない。

#### 【0067】

微粒子の添加量は、ポリマーの 1 乃至 99 体積%であることが好ましく、5 乃至 80 体積%であることがより好ましく、5 乃至 50 体積%であることがさらに好ましく、5 乃至 20 体積%であることが最も好ましい。

一般に金属酸化物微粒子は表面の親水性が大きく、セルロースアセテートとの親和性が悪い。従って、ポリマーがセルロースアセテートである場合、金属酸化物微粒子とセルロースアセテートとを混合するだけでは、界面が破壊しやすく、膜として割れ、耐傷性を改善することは困難である。無機微粒子とセルロースアセテートとの親和性を改良するため、無機微粒子表面を表面修飾剤で表面処理することが好ましい。

#### 【0068】

表面修飾剤は、金属酸化物（無機微粒子）と結合するセグメントおよびセルロースアセテートと高い親和性を有する有機セグメントを有するすることが好ましい。金属酸化物と結合を生成し得る官能基としては、金属（例、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム）のアルコキシド基、無機酸のエステル基（例、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、硫酸モノエステル）、酸基（例、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基）、その塩またはその酸塩化物、アミノ基およびアミド基が好ましい。



有機セグメントとしては、セルロースアセテートとの親和性を有する構造が好ましい。極性基（例、エステル結合、エポキシ基、エーテル結合）を含むことが好ましい。

金属アルコキシド化合物、または、アニオン性基を有し、かつエステル基、エポキシ基又はエーテル基を有する化合物が、表面修飾剤として好ましい。

#### 【0069】

好ましい表面修飾剤の例には、シランカップリング剤（例、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、グリシジル- $\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_n\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{ROCO}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{POC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ）、チタネートカップリング剤（例、 $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{COOTi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ）、アルミニウムカップリング剤、飽和カルボン酸（例、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ）、不飽和カルボン酸（例、オレイン酸）、ヒドロキシカルボン酸（例、クエン酸、酒石酸）、二塩基酸（例、シュウ酸、マロン酸、コハク酸）、芳香族カルボン酸（例、安息香酸）、末端カルボン酸エステル化合物（例、 $\text{RCOO}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_n\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOO}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_n\text{H}$ ）、リン酸モノエステル（例、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OPO}(\text{OH})_2$ ）、リン酸ジエステル（例、 $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{O})_2\text{POOH}$ ）、ホスホン酸含有有機化合物（例、フェニルホスホン酸）、硫酸モノエステル（例、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$ ）、スルホン酸基含有有機化合物（例、ベンゼンスルホン酸）、ポリオキシエチレン誘導体（例、ポリオキシエチレンアリアルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリアルエステル、ポリオキシエチレンアルキルエステル）が含まれる。上記  $n$  は、1 乃至 10（好ましくは 1～5、さらに好ましくは 1～3）の整数を意味する。R は、炭素原子数 1～4 のアルキル基（メチル、エチル、プロピル

、ブチル)を意味する。

#### 【0070】

市販のチタネートカップリング剤(プレナクトKR TTS、KR46B、KR55、KR41B、KR38S、KR138S、KR238S、338X、KR44、KR9SA、味の素(株)製)や市販のアルミニウムカップリング剤(プレナクトAL-M、味の素(株)製)を用いてもよい。

これらの微粒子の表面修飾は、溶液中で実施することが好ましい。表面修飾剤を溶解した溶液に金属酸化物の微粒子を添加し、攪拌、分散しながら処理することができる。攪拌および分散は、超音波、スターラー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プレネタリーミキサー、ペイントシェーカー、サンドグライNDERあるいはニーダーにより実施できる。

#### 【0071】

表面修飾剤溶液の溶媒は、極性の大きな有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、アルコール、ケトンまたはエステルが好ましい。ポリマーがセルロースアセテートの場合、ドーブの溶媒と同じ溶媒が好ましい。

金属酸化物微粒子は、セルロースアセテートのドーブへ添加し、混合および分散することができる。事前に表面処理し微分散した金属酸化物微粒子を、セルロースアセテートのドーブへ添加する方法が特に好ましい。添加後さらに分散させることが好ましい。添加後の分散では、分散器(例、ディゾルバー、プレネタリーミキサー、サンドグライNDER、ニーダー、ロールミル)を用いて、均一に混合および分散することが好ましい。

#### 【0072】

##### [光拡散層]

液晶表示装置の視野角をさらに拡大するために、偏光板に光拡散層を設けることが好ましい。

偏光板に光散乱層を組み合わせることで、表示品位の維持(画像の呆けなし)と視野角改良とを達成することができる。すなわち、バックライトから出射された光が視認側の偏光板表面に設置された光拡散フィルムで拡散されればされるほど視野角特性が良くなる。ただし、あまり拡散されすぎると、後方散乱が大きく

なり、正面輝度が減少する、あるいは、散乱が大きすぎて画像鮮明性が劣化する問題が生じる。従来、光拡散層は、視認側の偏光板表面に設置されており、画像の呆けと視野角はトレードオフの関係にあった。しかし、光拡散層を液晶セルに近づけることで、画像の呆けが解消できる。光拡散層のヘイズは、30%乃至95%が好ましく、35%乃至70%がさらに好ましい。

内部散乱ヘイズを上昇させる方法としては、透光性微粒子の濃度を上げる方法、膜厚を厚くする方法、および粒子の屈折率とバインダーの屈折率の差を大きくする方法が採用できる。

粒子径が小さいと散乱能は上がるが、散乱確率が下がる。粒子径は、0.5乃至2.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、粒子の屈折率は、バインダーの屈折率よりも小さいことが好ましい。

#### 【0073】

光拡散層のバインダーの屈折率は、好ましくは1.51~2.00である。粒子の屈折率は、好ましくは1.40~1.68である。ポリマーフィルムとして好ましく用いられるセルローストリアセートの屈折率は、1.48である。

バインダーは、散乱効率を上げるために、屈折率が高い方が好ましい。屈折率が高いバインダーの例には、ジルコニア分散DPHAモノマーからなる樹脂（平均屈折率1.62）が含まれる。反射による光のロスを小さくするために、光散乱層の上に低屈折率層（屈折率1.35~1.45）を設けることもできる。

粒子は、透光性であることが好ましく、例えばポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子径：1.5  $\mu\text{m}$ 、屈折率：1.51）が特に好ましい。粒子の形状は、球である必要はない。フィルム法線方向の光はできる限り散乱させず、斜め方向の光をより効率的に散乱させるため、アスペクト比が2乃至50、更に好ましくは5乃至30の平板状または棒状の粒子を用いることもできる。

#### 【0074】

透光性微粒子と光拡散層全体を構成するバインダーとの屈折率の差は、0.02乃至0.15であることが好ましい。屈折率差が0.02未満の場合は、光拡散効果が不十分になる。屈折率差が0.15よりも大きい場合は、光拡散性が高すぎて、フィルム全体が白化する場合がある。屈折率差は、0.03乃至0.1

3がさらに好ましく、0.04乃至0.10が最も好ましい。

光散乱の角度分布を最適に調整するため、透光性微粒子の粒子径は0.5乃至2.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

#### 【0075】

表示品位を上げる（下方向視野角を改善する）ために、ある程度入射した光を拡散させることが必要である。拡散効果が大きければ大きい程、視角特性は向上する。しかし、表示品位の観点で正面の明るさを維持するためには、出来る限り透過率を高めることが必要である。

粒子径を0.5  $\mu\text{m}$ 以下とした場合、散乱の効果が大きく、視角特性は飛躍的に向上するが、後方散乱が大きくなり明るさの減少が激しい。一方、2.0  $\mu\text{m}$ 以上とした場合は、散乱効果が小さくなり、視角特性の向上は小さくなる。従って、粒子径は、0.6乃至1.8  $\mu\text{m}$ がさらに好ましく、0.7乃至1.7  $\mu\text{m}$ が最も好ましい。

#### 【0076】

透光性微粒子は、前記ポリメチルメタクリレート微粒子のような有機微粒子に代えて、無機微粒子であってもよい。粒子サイズ分布は、単分散であることが好ましい。粒径にばらつきがないほど、散乱特性にばらつきが少なくなり、曇価の設計が容易となる。

透光性微粒子が球に近い場合は、プラスチックビーズが好ましい。透明度が高く、透光性樹脂との屈折率差が前述のような数値になるプラスチックからビーズを形成することが好ましい。

プラスチックビーズを形成するポリマーの例には、ポリメチルメタクリレート（屈折率1.51）、アクリル/スチレン共重合体（屈折率1.55）、メラミン（屈折率1.57）、ポリカーボネート（屈折率1.57）、ポリスチレン（屈折率1.60）、架橋ポリスチレン（屈折率1.61）、ポリ塩化ビニル（屈折率1.60）およびベンゾグアナミン-メラミンホルムアルデヒド（屈折率1.68）が含まれる。

#### 【0077】

ビーズの粒径は、0.5乃至5  $\mu\text{m}$ が好ましい。ビーズは、バインダー100

質量部に対して5乃至30質量部を加えることが好ましい。

透光性微粒子は、バインダー中で沈降し易いので、沈降防止のために無機フィラー（例、シリカ）を添加してもよい。無機フィラーは添加量が増す程、透光性微粒子の沈降防止に有効であるが、塗膜の透明性に悪影響を与える。粒径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の無機フィラーを、バインダーに対して塗膜の透明性を損なわない程度に（0.1質量%未満で）添加することが好ましい。

#### 【0078】

バインダーとしては、電離放射線硬化型樹脂（紫外線あるいは電子線によって硬化する樹脂）、電離放射線硬化型樹脂に熱可塑性樹脂と溶剤とを混合した樹脂または熱硬化型樹脂が好ましい。

光拡散層の厚さは、0.5乃至50  $\mu\text{m}$ が好ましく、1乃至20  $\mu\text{m}$ がより好ましく、2乃至10  $\mu\text{m}$ がさらに好ましく、3乃至7  $\mu\text{m}$ が最も好ましい。

バインダーの屈折率は、1.51乃至2.00が好ましく、1.53乃至1.95がより好ましく、1.57乃至1.90がさらに好ましく、1.64乃至1.80が最も好ましい。なお、バインダーの屈折率は、透光性微粒子を含まずに測定した値である。

バインダーの屈折率が小さすぎると反射防止性が低下する。バインダーの屈折率が大きすぎると、反射光の色味が強くなる。

#### 【0079】

バインダーは、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーを得るためには、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

#### 【0080】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ジクロヘキサジエジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（

メタ) アクリレート)、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、1, 3, 5-シクロヘキサントリオールトリメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼンの誘導体 (例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン (例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド (例、メチレンビスアクリルアミド) およびメタクリルアミドが含まれる。少なくとも3つの官能基を有するアクリレートもしくはメタアクリレートモノマー (さらに好ましくは、少なくとも5つの官能基を有するアクリレートモノマー) が、膜硬度、すなわち耐傷性の観点で好ましい。ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物が市販されており、特に好ましく用いられる。

#### 【0081】

エチレン性不飽和基を有するモノマーは、各種の重合開始剤および他の添加剤と共に、溶剤に溶解、塗布、乾燥後、電離放射線または熱による重合反応により硬化することができる。

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの使用に代えて、またはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシ基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステル、ウレタン、金属アルコキシド (例、テトラメトキシシラン) も、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、架橋性官能基は、直ちに反応性を示す官能基でなくても、分解した結果として反応性を示す官能基

であってもよい。

架橋性官能基を有するバインダーは、塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

#### 【0082】

高屈折率を有するモノマーまたは高屈折率を有する金属酸化物超微粒子を、バインダポリマーに加えて、光拡散層を形成することが好ましい。

高屈折率モノマーの例には、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテルが含まれる。

高屈折率を有する金属酸化物超微粒子を形成する金属の例には、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫およびアンチモンが含まれる。微粒子の粒径は、100nm以下が好ましく、50nm以下がさらに好ましい。金属酸化物は、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、ITOが好ましく、 $ZrO_2$ が特に好ましい。

高屈折率のモノマーや金属酸化物超微粒子の添加量は、透光性樹脂の全質量の10乃至90質量%であることが好ましく、20乃至80質量%であることがさらに好ましい。

#### 【0083】

バインダーを塗設する際の溶剤の例には、炭素原子数が3~12のエーテル(例、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール)、炭素原子数が3~12のケトン(例、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン)、炭素原子数が3~12のエステル(例、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸n-ペンチル、γ-ブチロラクトン)および二種類以上の官能基を有する有機溶媒(例、2-メトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸エチル、2-エ

トキシプロピオン酸エチル、2-メトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1, 2-ジアセトキシアセトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル) が含まれる。二種類以上の溶剤を併用してもよい。

#### 【0084】

電離放射線硬化型樹脂組成物は、電子線または紫外線の照射によって硬化することができる。

各種電子線加速器(例、コックロフワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型)から放出される電子線が利用できる。電子線のエネルギーは、50~1000 KeVが好ましく、100~300 KeVがさらに好ましい。

各種紫外線光源(例、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ)からの紫外線が利用できる。

#### 【0085】

光拡散層は、光学異方性層の上あるいは光学異方性層と偏光膜との間に設けることができる。光学異方性層と偏光膜との間の配向膜に、光拡散機能を付与してもよい。ポリマーフィルムを介して、光拡散層と光学異方性層を設けてもよい。

#### 【0086】

##### [反射防止層]

偏光板において、液晶表示装置の最表面となる側に、反射防止層(好ましくは、低屈折率層)を配置することが好ましい。低屈折率層は、反射による光のロスを防止する目的で、光拡散層上に設けても良い。

低屈折率層の屈折率は、1.35~1.45が好ましい。

低屈折率層の屈折率は、下記式(1)を満足することが好ましい。

$$(1) \quad (m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3$$

式中、mは正の奇数(一般に1)であり、 $n_1$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 $\lambda$ は可視光線の波長であり、450~650(nm)の範囲の値である。

上記式(1)を満足することは、上記波長の範囲において式(1)を満たすm



(正の奇数、通常1である)が存在することを意味している。

【0087】

低屈折率層には、熱硬化性または電離放射線硬化型の架橋性含フッ素化合物が硬化した含フッ素樹脂を用いることができる。硬化含フッ素樹脂は、フッ化マグネシウムやフッ化カルシウムと比べ、最外層として用いる場合の耐傷性に優れている。熱硬化性または電離放射線硬化型の架橋性含フッ素化合物の屈折率は、1.35乃至1.45が好ましい。硬化した含フッ素樹脂の動摩擦係数は、0.03~0.15が好ましく、水に対する接触角は90~120°が好ましい。

架橋性含フッ素化合物としては、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物(例、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシル)トリエトキシシラン)あるいは、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーとを構成単位とする含フッ素共重合体が好ましく用いられる。

【0088】

含フッ素モノマーの例には、フルオロオレフィン(例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体、完全または部分フッ素化ビニルエーテルが含まれる。市販の(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体(ビスコート6FM、大阪有機化学(株)製; M-2020、ダイキン(株)製)を用いてもよい。

【0089】

架橋性基付与のためのモノマーとしては、分子内に予め架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートモノマー(例、グリシジルメタクリレート)を用いることができる。また、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノあるいはスルホを有する(メタ)アクリレート(例、(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート)は、共重合の後、架橋構造を導入できる。共重合後の架橋構造の導入については、特開平10-25388号、同10-147739号の各公報に記載がある。

含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーに加えて、他のモノマーが

共重合してもよい。他のモノマーの例には、オレフィン（例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、アクリル酸エステル（例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル（例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート）、スチレン、スチレン誘導体（例、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン）、ビニルエーテル（例、メチルビニルエーテル）、ビニルエステル（例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル）、アクリルアミド（例、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド）、メタクリルアミドおよびアクリロニトリル誘導体が含まれる。

#### 【0090】

低屈折率層に用いる含フッ素樹脂には、耐傷性を付与するために、ケイ素酸化物超微粒子を添加することが好ましい。超微粒子の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.001$ 乃至 $0.05\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。反射防止性の観点からは、屈折率が低いほど好ましい。ただし、含フッ素樹脂の屈折率を下げると耐傷性が悪化する。そこで、含フッ素樹脂の屈折率とケイ素酸化物超微粒子の添加量を最適に調整することにより、耐傷性と低屈折率のバランスの最も良い点を見出すことができる。

ケイ素酸化物超微粒子としては、市販の有機溶剤に分散されたシリカゾルをそのまま使用（塗布液に添加）することができる。市販のシリカ粉末を有機溶剤に分散して使用してもよい。

低屈折率層の下に設けられる層との密着性を付与するために、下層のモノマーと低屈折率層中の酸化微粒子表面の両方に反応するモノマーを添加することが好ましい。モノマーの例には、シランカップリングとアクリレート官能基を有するモノマー（KBM5103、信越化学（株）製）、およびイソシアネートとメチルアクリレート官能基を有するモノマー（MOI、昭和電工（株）製）が含まれる。

#### 【0091】

反射防止の効果は、 $5^\circ$  入射における鏡面反射率の  $450\ \text{nm}$  から  $650\ \text{nm}$

までの波長領域での平均値が 2.5% 以下となることが好ましく、1.2% 以下となることがさらに好ましく、1.1% 以下となることが最も好ましい。

5° 入射における鏡面反射率は、サンプルの法線方向+5度から入射した光に対する法線方向-5° で反射した光の強度の割合であり、背景の鏡面反射による映り込みの尺度になる。防眩性反射防止フィルムに適用する場合には、防眩性付与のために設けた表面凹凸に起因する散乱光の分だけ、法線方向-5° で反射した光の強度は弱くなる。従って、鏡面反射率は防眩性と反射防止性の両方の寄与を反映する測定法といえる。

#### 【0092】

また、5° 入射における積分反射率の 450 nm から 650 nm までの波長領域での平均値が 2.5% 以下となることが好ましく、2.3% 以下となることがさらに好ましい。

5° 入射における積分反射率は、サンプルの法線方向+5° から入射した光に対する全ての方向に反射した光の強度の積分値の割合である。反射防止フィルムに適用する場合には、防眩性による反射光の減少が起これないため、反射防止性だけを反映する測定が可能である。

上記の両方の反射率の 450 nm から 650 nm までの波長領域での平均値をそれぞれ 2.5% 以下（鏡面反射率）、2.5% 以下（積分反射率）とすることにより、防眩性と反射防止性を同時に満足させることが可能になる。

反射防止フィルムの 5° 入射における鏡面反射率の 450 nm から 650 nm までの波長領域での平均値が 2.5% を越えると、背景の映り込みが気になり、表示装置の表面フィルムに適用したときの視認性が低下する。

#### 【0093】

反射防止フィルムは、CIE 標準光源 D65 の 5° 入射光に対する正反射光の色味が、CIE 1976 L\*a\*b\* 色空間の L\*、a\*、b\* 値で定量化したときに、それぞれ  $L^* \leq 10$ 、 $0 \leq a^* \leq 2$ 、 $-5 \leq b^* \leq 2$  の範囲内に入るように設計されていることが好ましい。これを満たす正反射光の色味はニュートラルな色味である。

CIE 標準光源 D65 の 5° 入射光に対する正反射光の色味は、5° 入射にお

ける波長380nmから780nmの領域における鏡面反射率の実測値と光源D65の各波長における分光分布の積を算出して得られた分光反射スペクトルから、CIE1976L\*a\*b\*色空間のL\*値、a\*値、b\*値をそれぞれ算出することで定量化することができる。

L\*値が10より大きいと、反射防止性が十分でない。a\*値が2より大きいと反射光の赤むらさき色が強く、0未満では逆に緑色が強くなり好ましくない。また、b\*値が-5未満では青味が強く、2より大きいと黄色が強くなり好ましくない。

#### 【0094】

ニュートラルな色味の反射光を有し、且つ低反射率を有する反射防止フィルムは、低屈折率層の屈折率と防眩層のバインダ素材の屈折率のバランスを最適化することで得られる。

一般に3層以上の蒸着、スパッタによる光学薄膜による反射防止膜は、鏡面反射率の平均値を0.3%以下まで低減でき、従ってL\*値も3以下にまで低減できるが、a\*値が10以上、b\*値が-10未満の値となり、反射光の色味が非常に強いものとなっていたが、前記の低屈折率層を有する防眩性反射防止フィルムは、反射光の色味の点で大幅に改善されている。

#### 【0095】

##### 【実施例】

##### 【実施例1】

##### （偏光膜の作製）

平均重合度4000、ケン化度99.8%のポリビニルアルコールフィルムを40℃の温水中で約6倍に延伸した。これを、ヨウ素0.5g/l、ヨウ化カリウム50g/lの水溶液中に30℃にて1分間浸漬した。次いでホウ酸100g/l、ヨウ化カリウム60g/lの水溶液中に70℃にて5分間浸漬した。さらに、水洗槽で20℃、10秒間水洗して、80℃で5分間乾燥してヨウ素系偏光膜を得た。偏光膜は、幅1330mm、厚みは20μmであった。

#### 【0096】

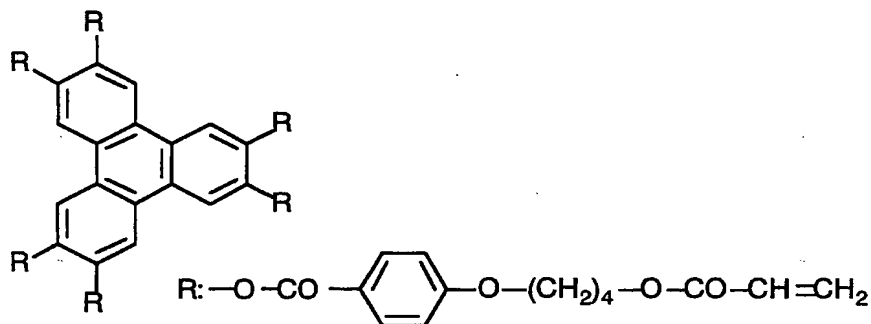
（ホメオトロピック配向した円盤状液晶性分子からなる第1光学異方性層の形成

下記の円盤状液晶性分子 90 質量部、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (V#360、大阪有機化学(株)製) 10 質量部、メラミンホルムアルデヒド/アクリル酸コポリマー (アルドリッチ試薬) 0.6 質量部、光重合開始剤 (イルガキュア 907、日本チバガイギー(株)製) 3.0 質量部および光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) 1.0 質量部を、メチルエチルケトンに溶解して、固形分濃度が 38 質量%の塗布液を調製した。

【0097】

【化10】

円盤状液晶性分子



【0098】

塗布液をヨウ素系偏光膜の一方の面に、塗布、乾燥した。130℃で1分間加熱して、円盤状液晶性分子を配向させた。直ちに室温に冷却し、500 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、円盤状液晶性分子を重合させ、配向状態を固定した。形成した第1光学異方性層の厚さは、1.7 μmであった。

第1光学異方性層のレターデーションの角度依存性を、エリプソメーター (日本分光(株)製) で測定した。その結果、円盤状液晶性分子の長軸 (円盤面) と偏光膜面との角度は0.2°、厚み方向のレターデーション (Rth) は88 nmであった。

【0099】

### (配向膜の形成)

ホメオトロピック配向した円盤状液晶性分子からなる第1光学異方性層の上に、下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m<sup>2</sup>塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。形成した膜にラビング処理を実施して、配向膜を形成した。

#### 【0100】

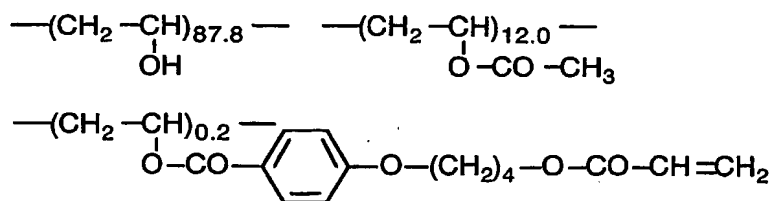
#### 配向膜塗布液組成

下記の変性ポリビニルアルコール	10質量部
水	371質量部
メタノール	119質量部
グルタルアルデヒド（架橋剤）	0.5質量部

#### 【0101】

#### 【化11】

#### 変性ポリビニルアルコール



#### 【0102】

#### (ハイブリット配向した円盤状液晶性分子からなる第2光学異方性層の形成)

光学異方性層に用いた円盤状液晶性分子41.01g、エチレンオキシド変成トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）4.06g、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.35g、光重合開始剤（イルガキュアー907、チバ

ガイギー社製) 1.35 g、増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) 0.45 gを、102 gのメチルエチルケトンに溶解して、塗布液を調製した。

塗布液を、#3のワイヤーバーで配向膜上に塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、130℃で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、第2光学異方性層を形成した。

波長546 nmで測定した第2光学異方性層のRetarder値は38 nmであった。また、ハイブリット配向したディスコティック液晶性分子の長軸の平均配向方向と、偏光膜面との角度は40°であった。

#### 【0103】

(TNモード用偏光板の作製)

偏光膜の光学異方性層を設置した側とは、反対側の表面にポリビニルアルコール系接着剤を用いて、厚さ80 μmのセルローストリアセテートフィルム(富士写真フィルム(株)製)を貼り合わせ、60℃で15分間乾燥して偏光板を作成した。

#### 【0104】

(液晶表示装置の作製)

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(AQUOS・LC20C1S、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに作製した偏光板の光学異方性層が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第1表に示す。

#### 【0105】

[実施例2]

## (セルロースアセテートフィルムの作製)

下記の組成からなる内層および表面層用のドープを調製した。溶解は一般的な溶解法を用いた。セルロースアセテートの酢化度は、60.7%であった。

## 【0106】

セルロースアセテートドープ組成	内層用ドープ	表面層用ドープ
セルロースアセテート	100質量部	100質量部
トリフェニルホスフェート	7.8質量部	7.8質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート	3.9質量部	3.9質量部
ベンゾフェノン系紫外線吸収剤	0.7質量部	0.7質量部
メチレンクロリド	450質量部	481質量部
メタノール	39質量部	42質量部

次に得られたドープを50℃にて、表面層用ドープを絶対濾過精度0.0025mmの濾紙(FH025、ポール社製)にて濾過した。同様にして、内層用ドープも絶対濾過精度0.01mmの濾紙(#63、東洋濾紙(株)製)にて濾過した。

## 【0107】

これらのドープを三層共流延ダイを用い、内層用ドープが内側に、表面層用ドープがその両外側になるように配置して金属支持体上に同時に吐出させて重層流延した。このとき、内層の乾燥膜厚が48 $\mu$ m、表面層が各6 $\mu$ mになるように設定して流延した。流延膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥して、セルロースアセテートフィルムを作製した。乾燥は70℃で3分、120℃で5分した後、支持体からフィルムを剥ぎ取り、そして130℃、30分で段階的に乾燥して溶剤を蒸発させセルロースアセテートフィルムを得た。残留溶剤量は0.9%であった。また、巾方向に任意に10ヶ所の点で100mm当たりの表面粗さを測定したところ、その平均値は0.13 $\mu$ mであった。

## 【0108】



## (光拡散層の形成)

市販の酸化ジルコニウム分散物含有ハードコート塗布液（デソライト KZ-7114A、JSR（株）製）100質量部、透光性樹脂（DPHA、日本化薬製）43質量部、および硬化開始剤（イルガキュアー184、チバガイギー社製）5質量部を、エアディスパで攪拌しながら混合し、メチルエチルケトン／メチルイソブチルケトン（20／80質量比）混合溶媒に溶解した。得られた溶液を透明支持体上に塗布し、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率を測定したところ、1.64であった。

上記溶液に透光性微粒子として、ポリメチルメタクリレート系ビーズ（綜研化学製 MX150、粒径1.5  $\mu\text{m}$ 、屈折率1.53）30質量部を混合し、メチルエチルケトン／メチルイソブチルケトン（20／80質量比）により固形分53質量％に調整して塗布液を得た。塗布液をセルロースアセテートフィルム上に、乾燥膜厚が4.0  $\mu\text{m}$ になるように塗布し、溶剤を乾燥後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光拡散層を形成した。

ガラス板上に、同様の方法で光拡散層を形成し、JIS-K-7105に準じヘイズメーターMODEL 1001DP（日本電色工業（株）製）を用いて、ヘイズ（疊価）を測定したところ、59％であった。

## 【0109】

## (低屈折率層の形成)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー（JN-7228、JSR（株）製、固形分濃度6質量％、メチルエチルケトン溶液）2240gに、粒径10～20nm、固形分濃度30質量％のSiO<sub>2</sub>ゾルのメチルエチルケトン分散物（MEK-ST、日産化学（株）製）192g、メチルエチルケトン2224g、シクロヘキサノン144gを添加し、攪拌の後、孔径1  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルター（PPE-01）でろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

光拡散層上に、低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で8分間熱架橋し、厚さ0.096  $\mu\text{m}$ の低屈折率層

を形成した。低屈折率層の平均積分反射率は 1.25% であった。

#### 【0110】

(TNモード用偏光板の作製)

実施例1の偏光板の作製において、厚さ80 $\mu$ mのセルローストリアセテートフィルム(富士写真フィルム(株)製)に代えて、光拡散層と低屈折率層とを設けたセルロースアセテートフィルムを、セルロースアセテートフィルムが偏光膜側となるように貼り合わせ、60℃で15分間乾燥して偏光板を作成した。

#### 【0111】

(液晶表示装置の作製)

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(AQUOS LC20C1S、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに作製した偏光板の光学異方性層が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側に貼り付けた。バックライト側には、実施例1で作製した偏光板を実施例1と同様に貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第1表に示す。

#### 【0112】

[比較例1]

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(AQUOS LC20C1S、シャープ(株)製)について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第1表に示す。

#### 【0113】

【表1】

第1表

---

液晶	視野角(コントラスト比が1.0以上で黒側の階調反転のない範囲)
----	---------------------------------

---

表示装置	上	下	左右
実施例 1	75°	43°	80°
実施例 2	80°	60°	80°
比較例 1	70°	42°	80°

(註) 黒側の階調反転: L1 と L2 との間の反転

#### 【0114】

(額縁ムラの評価)

温度 25℃、相対湿度 60% の環境条件において、バックライトを 5 時間連続点灯し、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、実施例 1 および 2 の液晶表示装置の表示画面において光漏れは観測されなかったが、比較例 1 の表示画面には、額縁状の光漏れが観察された。

#### 【0115】

(画像の呆け評価)

文字フォントサイズ「6」の文字を表示させ(黒地に白文字)、文字の呆けを官能評価にて比較したが、実施例 1、2、および比較例 1 の間に差はなかった。明視野においては、蛍光灯の反射の少ない実施例 2 の表示が最も認識しやすかった。

#### 【0116】

[実施例 3]

(偏光膜の作製)

平均重合度 2500、ケン化度 99.5mol% のポリビニルアルコールフィルムを延伸した。これを、ヨウ素 0.2g/l、ヨウ化カリウム 60g/l の水溶液中に 30℃にて 5 分間浸漬した。次いでホウ酸 100g/l、ヨウ化カリウム 30g/l の水溶液中に浸漬し、45 度斜め延伸しながら 60℃にて 10 分間処理した。フィルム幅は、1500mm、厚みは左右とも 15μm であった。

ポリビニルアルコールフィルムを水洗槽の水に 20℃で、10 秒間浸漬した後、ヨウ素 0.1g/l、ヨウ化カリウム 20g/l の水溶液中に 30℃にて 15

秒間浸漬し、室温にて24時間乾燥してヨウ素系偏光膜を作製した。

#### 【0117】

(ホメオトロピック配向した円盤状液晶性分子からなる第1光学異方性層の形成)

実施例1で用いた円盤状液晶性分子90質量部、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)10質量部、メラミンホルムアルデヒド/アクリル酸コポリマー(アルドリッチ試薬)0.6質量部、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)3.0質量部および光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)1.0質量部を、メチルエチルケトンに溶解して、固形分濃度が38質量%の塗布液を調製した。

#### 【0118】

塗布液をヨウ素系偏光膜の一方の面に、塗布、乾燥した。130℃で1分間加熱して、円盤状液晶性分子を配向させた。直ちに室温に冷却し、500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、円盤状液晶性分子を重合させ、配向状態を固定した。形成した光学異方性層の厚さは、3.1μmであった。

第1光学異方性層のレターデーションの角度依存性を、エリプソメーター(日本分光(株)製)で測定した。その結果、円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)の平均配向方向と偏光膜面との角度は0.5°、厚み方向のレターデーション(R<sub>th</sub>)は175nmであった。

#### 【0119】

(配向膜の形成)

ホメオトロピック配向した円盤状液晶性分子層上をコロナ放電処理した。

コロナ放電処理した面の上に、変性ポリイミド(日産化学(株)製)の2質量%溶液を塗布し、乾燥して、厚さ0.5μmの配向膜を形成した。配向膜の表面をラビング処理した。

#### 【0120】

(ホモジニアス配向した棒状液晶性分子からなる第2光学異方性層の形成)

アクリル系サーモトロピック液晶ポリマー20質量部を、エトラクロロエタン

80質量部に溶解して、塗布液を調製した。

塗布液を配向膜の上に塗布した。160℃で5分間加熱し、室温で放冷して、液晶性分子の配向状態を固定した。形成した第1光学異方性層の厚さは、0.5  $\mu\text{m}$ であった。

波長633nmにおける光学補償シート全体のレターデーションを、エリプソメーター(M150、日本分光(株)製)で測定した。その結果、棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜面との角度は0.8°、面内レターデーション(R<sub>e</sub>)は40nm、厚み方向のレターデーション(R<sub>th</sub>)は175nmであった。

#### 【0121】

(配向膜の形成)

下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m<sup>2</sup>塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。形成した膜に、上記水平配向した棒状液晶性分子層のラビング軸と45度の角度方向にラビング処理を実施した。

#### 【0122】

---

##### 配向膜塗布液組成

---

実施例1で用いた変性ポリビニルアルコール	10質量部
水	371質量部
メタノール	119質量部
グルタルアルデヒド(架橋剤)	0.5質量部

---

#### 【0123】

(ハイブリット配向した円盤状液晶性分子からなる第3光学異方性層の形成)

実施例1で用いた円盤状液晶性分子41.01g、エチレンオキシド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1、イーストマ

ンケミカル社製) 0.17 g、光重合開始剤 (イルガキュアー 907、チバガイギー社製) 1.35 g、増感剤 (カヤキュアー DETX、日本化薬 (株) 製) 0.45 g を、102 g のメチルエチルケトンに溶解して塗布液を形成した。

塗布液を、#3.6 のワイヤーバーで配向膜上に塗布した。これを 130℃ の恒温ゾーンで 2 分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、60℃ の雰囲気下で 120 W/cm 高圧水銀灯を用いて、1 分間 UV 照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。

波長 546 nm で測定したハイブリット配向したディスコティック液晶性分子層の R e レターデーション値は 43 nm であった。また、ハイブリット配向したディスコティック液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜表面との間の角度は、32° であった。

#### 【0124】

(OCB モード用偏光板の作製)

偏光膜の光学異方性層を設置した側と反対側の表面に、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて厚さ 80  $\mu$ m のセルローストリアセテートフィルム (富士写真フィルム (株) 製) を貼り合わせ、60℃ で 15 分間乾燥して、偏光板を作製した。

#### 【0125】

(液晶表示装置の作製)

I TO 電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを 6  $\mu$ m に設定した。セルギャップに  $\Delta n$  が 0.1396 の液晶性分子 (ZLI 1132、メルク社製) を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。液晶セルの大きさは 20 インチであった。

作製したベンド配向セルを挟むように、作製した偏光板を二枚貼り付けた。偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

液晶セルに 55 Hz の矩形波電圧を印加した。白表示 2 V、黒表示 5 V のノーマリーホワイトモードとした。透過率の比 (白表示/黒表示) をコントラスト比

として、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。測定した。

結果を第2表に示す。

【0126】

【表2】

第2表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が1.0以上で黒側の階調反転のない範囲）		
	上	下	左右
実施例3	80°	80°	80°

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

【0127】

（額縁ムラの評価）

温度25℃、相対湿度60%の環境条件において、バックライトを5時間連続点灯し、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、液晶表示装置の表示画面において光漏れは観測されなかった。

【0128】

〔実施例4〕

（偏光膜の作製）

平均重合度1700、ケン化度99.5mol%のポリビニルアルコールフィルム（厚み80μm、幅2500mm）を40℃の温水中で8倍に縦一軸延伸した。これを、ヨウ素0.2g/l、ヨウ化カリウム60g/lの水溶液中に30℃にて5分間浸漬した。次いでホウ酸100g/l、ヨウ化カリウム30g/lの水溶液中に浸漬した。フィルム幅は1300mm、厚みは17μmであった。

ポリビニルアルコールフィルムを水洗槽の水に20℃で、10秒間浸漬した後、ヨウ素0.1g/l、ヨウ化カリウム20g/lの水溶液中に30℃にて15

秒間浸漬し、このフィルムを室温にて24時間乾燥してヨウ素系偏光膜を作製した。

#### 【0129】

(ホメオトロピック配向した円盤状液晶性分子からなる第1光学異方性層の形成)

実施例1で用いた円盤状液晶性分子90質量部、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)10質量部、メラミンホルムアルデヒド/アクリル酸コポリマー(アルドリッチ試薬)0.6質量部、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)3.0質量部および光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)1.0質量部を、メチルエチルケトンに溶解して、固形分濃度が38質量%の塗布液を調製した。

#### 【0130】

塗布液をヨウ素系偏光膜の一方の面に、塗布、乾燥した。130℃で1分間加熱して、円盤状液晶性分子を配向させた。直ちに室温に冷却し、500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、円盤状液晶性分子を重合させ、配向状態を固定した。形成した第1光学異方性層の厚さは、2.8μmであった。

第1光学異方性層のレターデーションの角度依存性を、エリプソメーター(日本分光(株)製)で測定した。その結果、円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)の平均配向方向と偏光膜面との角度は、0.3°、厚み方向のレターデーション(Rth)は150nmであった。

#### 【0131】

(配向膜の形成)

ホメオトロピック配向した円盤状液晶性分子からなる第1光学異方性層上をコロナ放電処理した。

コロナ放電処理した面の上に、変性ポリイミド(日産化学(株)製)の2質量%溶液を塗布し、乾燥して、厚さ0.5μmの配向膜を形成した。配向膜の表面をラビング処理した。

#### 【0132】



(ホモジニアス配向した棒状液晶性分子からなる第2光学異方性層の形成)

アクリル系サーモトロピック液晶ポリマー20質量部を、エトクロロエタン80質量部に溶解して、塗布液を調製した。

塗布液を配向膜の上に塗布した。160℃で5分間加熱し、室温で放冷して、液晶性分子の配向状態を固定した。形成した第2光学異方性層の厚さは、0.7  $\mu\text{m}$ であった。

波長633 nmにおける光学補償シート全体のレターデーションを、エリプソメーター (M150、日本分光 (株) 製) で測定した。その結果、棒状液晶性分子の長軸の平均配向方向と偏光膜面との角度は0.4°、面内レターデーション (Re) は45 nm、厚み方向のレターデーション (Rth) は150 nmであった。

#### 【0133】

(VAモード用偏光板の作製)

偏光膜の光学異方性層を設置した側と反対側の表面にポリビニルアルコール系接着剤を用いて厚さ80  $\mu\text{m}$ のセルローストリアセテートフィルム (富士写真フイルム (株) 製) を貼り合わせ、60℃で15分間乾燥して偏光板を作製した。

#### 【0134】

(液晶表示装置の作製)

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置 (VL-1530S、富士通 (株) 製) に設けられている一対の偏光板および一対の位相差を剥がし、代わりに偏光板を、光学異方性層が液晶セル側となるように粘着剤を介して貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置について、測定機 (EZ-Contrast160D、ELDIM社製) を用いて、黒表示 (L1) から白表示 (L8) までの8段階で視野角を測定した。結果を第3表に示す。

#### 【0135】

[比較例2]

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置 (VL-1530S、富士通 (株)

製)について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第3表に示す。

【0136】

【表3】

第3表

液晶 表示装置	視野角(コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲)	
	透過軸方向	透過軸から45°の方向
実施例4	>80°	>80°
比較例2	>80°	44°

(註) 黒側の階調反転: L1とL2との間の反転

【0137】

(額縁ムラの評価)

温度25℃、相対湿度60%の環境条件において、バックライトを5時間連続点灯し、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、実施例4の液晶表示装置の表示画面において光漏れは観測されなかったが、比較例2の表示画面には、額縁状の光漏れが観察された。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大型の液晶表示装置においても、光漏れなどの問題を生じることなく、表示品位の高い画像を表示する。

【解決手段】 光学異方性層が偏光膜の表面に直接または配向膜を介して設けられている偏光板を使用する。

【選択図】 なし

特願 2002-208822

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1990年 8月14日

新規登録

住 所  
氏 名

神奈川県南足柄市中沼210番地  
富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**